

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-093427

(43)Date of publication of application : 07.04.2005

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 2004-233676

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 10.08.2004

(72)Inventor : OGATA TOMOYUKI
SOMA MINORU
IDA KOUICHIRO
NAKAI TOSHIMITSU

(30)Priority

Priority number : 2003293647 Priority date : 14.08.2003 Priority country : JP

(54) COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, AND
MANUFACTURING METHOD OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for organic light emitting element which is suitable for forming a hole injecting/transporting layer by a wet film-forming method without denaturing a hole injecting/transporting material and/or an electron-accepting compound.

SOLUTION: The solution composition is composed of a hole injecting/transporting material such as an aromatic diamine compound, an electron accepting compound such as tri (pentafluorophenyl) boron, and an aromatic ester group solvent such as benzoic ester for dissolving the above compounds. The concentration of moisture, alcohol group solvent or halogen group solvent which deactivates these hole injecting/transporting material and electron-accepting compound is reduced to ≤ 1 wt.%, further, the solution composition is used within 20 hours after preparation at the formation of the hole injection layer or the like by the wet film-forming method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.02.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-93427

(P2005-93427A)

(43) 公開日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int. Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

F I

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

D

A

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2004-233676 (P2004-233676)
 (22) 出願日 平成16年8月10日 (2004.8.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-293647 (P2003-293647)
 (32) 優先日 平成16年8月14日 (2003.8.14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005888
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝五丁目3番8号
 (74) 代理人 100118201
 弁理士 千田 武
 (74) 代理人 100104880
 弁理士 古部 次郎
 (72) 発明者 緒方 朋行
 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内
 (72) 発明者 相馬 実
 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用組成物及び有機電界発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物が変質することなく、湿式製膜法により正孔注入・輸送層を形成するのに好適な有機発光素子用組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ジアミン化合物等の正孔注入・輸送性材料とトリ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等の電子受容性化合物と、これらを溶解する安息香酸エチル等の芳香族エステル系溶媒からなる溶液組成物であって、これらの正孔注入・輸送性材料及び電子受容性化合物を失活させるような水分、アルコール系溶媒又はハロゲン系溶媒の濃度を1重量％以下に低減され、さらに、溶液組成物を調製後20時間以内に、湿式製膜法による正孔注入層等を形成する際に使用される有機電界発光素子用組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層の中、少なくとも 1 層を形成する正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物と、

前記正孔注入・輸送性材料及び／又は前記電子受容性化合物を溶解する溶媒と、を含有した組成物において、

前記組成物に含まれる、前記正孔注入・輸送性材料及び／又は前記電子受容性化合物を失活させる失活物質又は前記失活物質を発生させる化合物の濃度が 1 重量％以下であることを特徴とする有機電界発光素子用組成物。

【請求項 2】

前記失活物質又は前記失活物質を発生させる化合物の中、少なくとも 1 つは、アルコール系溶媒、アルデヒド系溶媒又はケトン系溶媒であることを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子用組成物。

【請求項 3】

前記失活物質又は前記失活物質を発生させる化合物の中、少なくとも 1 つは、プロトン酸又はハロゲン系溶媒であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の有機電界発光素子用組成物。

【請求項 4】

前記正孔注入・輸送性材料が芳香族アミン化合物であり、前記電子受容性化合物が芳香族ホウ素化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用組成物。

【請求項 5】

前記組成物中の水分濃度が 1 重量％以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用組成物。

【請求項 6】

基板上に、少なくとも陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び陰極を積層した有機電界発光素子において、

前記正孔注入層及び前記正孔輸送層の中、少なくとも 1 層は、請求項 1 乃至 5 いずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用組成物を用いた湿式製膜法により形成されたものであることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 7】

基板上に陽極を形成する陽極形成工程と、

形成された前記陽極の上層に、正孔注入・輸送性材料と電子受容性化合物とを含有する正孔注入層を形成する正孔注入層形成工程と、

形成された前記正孔注入層の上層に、直接又は他の層を介して、発光層を形成する発光層形成工程と、

形成された前記発光層の上層に、直接又は他の層を介して、陰極を形成する陰極形成工程と、を有し、

前記正孔注入層形成工程は、前記正孔注入・輸送性材料と前記電子受容性化合物とを含有する組成物を調製した後、20 時間以内に前記組成物を用いた湿式製膜法により前記正孔注入層を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 8】

前記組成物は、請求項 1 乃至 5 いずれか 1 項に記載した有機電界発光素子用組成物であることを特徴とする請求項 7 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用組成物等に関し、より詳しくは、湿式製膜法により正孔注入・輸送層を形成する際に用いられる有機電界発光素子用組成物等に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

近年、ZnS等の無機材料に代わり、有機材料を用いた電界発光素子（有機電界発光素子）の開発が行われている。特に、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる発光層とを設けた有機電界発光素子の発光効率は大幅に改善された。

【0003】

また、有機電界発光素子の駆動電圧が上昇する原因は、陽極と正孔輸送層のコンタクトが不十分であると考えられることから、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を設けることにより陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させ、駆動電圧を低下させる手段が検討されている。

10

【0004】

一方、このような有機電界発光素子の正孔注入層や正孔輸送層を湿式製膜法により形成する方法が報告されている。例えば、正孔輸送性材料である芳香族ジアミン含有ポリエーテルと、電子受容性化合物であるトリス（4-プロモフェニル）アンモニウムヘキサクロロアンチモネート（TBPAH）とをジクロロメタンに溶解した溶液を用いて、スピンコート法により正孔注入・輸送層を形成する方法（特許文献1参照）、芳香族ジアミン含有ポリエーテルを含有する1, 2-ジクロロエタン溶液を用いて、スピンコート法により正孔注入層を形成する方法（特許文献2参照）、4, 4'-ビス〔（N-（m-トリル）-N-フェニルアミノ）ビフェニルと電子受容性化合物である五塩化アンチモンとの混合物の1, 2-ジクロロエタン溶液を用いて、スピンコート法により正孔輸送層を形成する方法（特許文献3参照）が挙げられる。

20

【0005】

【特許文献1】特開平11-283750号公報

【特許文献2】特開2000-36390号公報

【特許文献3】特開2002-56985号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、正孔注入層や正孔輸送層は、有機電界発光素子の陽極の上層に設けられ、陽極から注入された正孔を発光層に輸送する役割を果たすものである。正孔注入層や正孔輸送層を形成する正孔注入・輸送性材料としては、陽極から注入された正孔の注入効率が高く、且つ、注入された正孔を発光層に効率よく輸送することができる材料であることが必要である。

30

【0007】

有機電界発光素子のこのような正孔注入層や正孔輸送層を形成する材料は、上述したように、4, 4'-ビス〔（N-（m-トリル）-N-フェニルアミノ）ビフェニルや芳香族ジアミン含有ポリエーテル等のように、正孔注入・輸送性部位としてトリアリールアミン部分構造やカルバゾール部分構造を有するものが多く用いられる。また、正孔注入層は、陽極からの正孔注入障壁が小さいことが求められるため、正孔注入・輸送性材料とともに、五塩化アンチモンやTBPAH等の電子受容性化合物を添加することが多い。

40

【0008】

しかし、これらの正孔注入・輸送性材料や電子受容性化合物は、有機電界発光素子中に形成された同じ層に含まれる他の化合物との電荷移動により変質する場合が考えられる。正孔注入・輸送性材料や電子受容性化合物が変質すると、これらの材料等により形成された層の正孔注入・輸送性が低下するという問題がある。

【0009】

また、有機電界発光素子には、陰極として使用されるアルミニウム等、劣化しやすい性質の材料が使用されている。発光素子としての性能が低下しやすいという問題がある。

【0010】

さらに、前述したように、正孔注入・輸送性材料や電子受容性化合物は、他の化合物と

50

の電荷移動により変質する場合が考えられる。このため、湿式製膜法用に調製した塗布液中に不純物が生成しやすい傾向があり、塗布液の保存安定性が低いという問題がある。

[0011]

このように、本発明は、有機電界発光素子の正孔注入・輸送層を湿式製膜法により形成する際に浮き彫りになった正孔注入・輸送性の低下、湿式製膜法に使用する塗布液の保存安定性が低いという問題を解決すべくなされたものである。

即ち、本発明の目的は、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物が変質することなく、湿式製膜法により正孔注入・輸送層を形成するのに好適な有機電界発光素子用組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、湿式製膜法用に調製した塗布液の保存安定性を損なわない有機電界発光素子の製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

[0012]

このような課題を解決すべく、本発明においては、湿式製膜法に使用する塗布液中に含まれる不純物等の量を低減し、正孔注入・輸送性材料の安定化を図っている。即ち、本発明が適用される有機電界発光素子用組成物は、有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔注入・輸送層の中、少なくとも1層を形成する正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物と、このような正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を溶解する溶媒と、を含有した組成物において、この組成物中に含まれる、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を失活させる失活物質又は失活物質を発生させる化合物の濃度が1重量%以下であることを特徴とするものである。

[0013]

本発明が適用される有機電界発光素子用組成物において、組成物中の失活物質又は失活物質を発生させる化合物であるアルコール系溶媒、アルデヒド系溶媒又はケトン系溶媒の濃度を1重量%以下にすることを特徴とすれば、組成物に含有された正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物の混合から生じる正孔注入・輸送性材料のカチオンラジカルの失活を低減することができる。

[0014]

また、本発明が適用される有機電界発光素子用組成物において、組成物中の失活物質又は失活物質を発生させる化合物であるプロトン酸又はハロゲン系溶媒の濃度を1重量%以下にすることを特徴とすれば、組成物に含有された正孔注入・輸送性材料の正孔注入・輸送性部位が変質することを防止し、湿式製膜法により得られた層の正孔注入・輸送性の低下を低減することができる。

[0015]

なお前述したように、アルコール系溶媒、アルデヒド系溶媒およびケトン系溶媒と、プロトン酸およびハロゲン系溶媒は、一方が存在するだけでも好ましくないが、両方が存在すると更に好ましくないで、各々1重量%以下である場合が好ましく、また合計で1重量%以下である場合がより好ましい。

[0016]

本発明が適用される有機電界発光素子用組成物において、正孔注入・輸送性材料として香族アミン化合物を使用し、電子受容性化合物として芳香族ホウ素化合物を使用することが好ましい。

[0017]

また、本発明が適用される有機電界発光素子用組成物において、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物及びこれらを溶解する溶媒を含有する組成物中の水分量が1重量%以下であることを特徴とすれば、有機電界発光素子を構成する陰極の劣化を防止することができる。

[0018]

さらに、本発明が適用される有機電界発光素子用組成物は、基板上に、少なくとも陽極、正孔注入・輸送層、発光層及び陰極とを積層した有機電界発光素子において、湿式製膜

10

20

30

40

50

法により正孔注入・輸送層を形成するための塗布液として用いることができる。

【0019】

また、本発明は、基板上に陽極を形成する陽極形成工程と、形成された陽極の上層に、正孔注入・輸送性材料と電子受容性化合物とを含有する正孔注入層を形成する正孔注入層形成工程と、形成された正孔注入層の上層に、直接又は他の層を介して、発光層を形成する発光層形成工程と、形成された発光層の上層に、直接又は他の層を介して、陰極を形成する陰極形成工程と、を有し、正孔注入層形成工程は、正孔注入・輸送性材料と電子受容性化合物とを含有する組成物を調製した後、24時間以内に組成物を用いた湿式製膜法により正孔注入層を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法と特徴とすれば、組成物に含有された正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物が変質することなく安定した状態で有機電界発光素子を製造することができる。

10

【0020】

また、このような有機電界発光素子の製造方法において、本発明が適用される有機電界発光素子用組成物を塗布液として用い、湿式製膜法により正孔注入・輸送層を形成することにより、正孔注入・輸送性の低下が見られない有機電界発光素子を製造することができる。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、正孔注入・輸送性材料の溶解性が改善された、湿式製膜法により正孔注入・輸送層を形成するのに好適な有機電界発光素子用組成物が提供される。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態（以下、実施の形態という。）について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物は、陽極と陰極とに挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に設けられる正孔注入層及び／又は正孔輸送層を、湿式製膜法により形成する際の塗布液として用いられる。

【0023】

なお、ここでは、有機電界発光素子における陽極－発光層間の層が1つの場合には、これを「正孔注入層」と称し、2つ以上の場合には、陽極に接している層を「正孔注入層」、それ以外の層を総称して「正孔輸送層」と称す。また、陽極－発光層間に設けられた層を総称して「正孔注入・輸送層」と称する場合がある。

30

【0024】

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物は、有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層の中、少なくとも1層を形成する正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物と、これらの正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を溶解する溶媒と、を含有し、さらに、組成物中に含まれる、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を失活させる失活物質又は失活物質を発生させる化合物の濃度が1重量%以下であることを特徴としている。ここで、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を溶解する溶媒とは、通常、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を0.05重量%以上、好ましくは、0.5重量%以上、さらに好ましくは、1重量%以上溶解する溶媒である。尚、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物については後述する。

40

【0025】

このような溶媒としては、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒が好ましい。具体的には、エーテル系溶媒としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール－1－モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル；1，2－ジメトキシベンゼン、1

50

、3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール等の芳香族エチル等が挙げられる。エステル系溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の脂肪族エステル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸n-ブチル、安息香酸n-ペンチル、酢酸2-フェノキシエチル等の芳香族エステル等が挙げられる。これらの溶媒の組成物中の濃度は、通常、10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。尚、溶媒として、前述した溶媒以外にも、必要に応じて、各種の他の溶媒を含んでいてもよい。このような他の溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。また、レベリング剤や消泡剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

10

【0026】

本実施の形態が適用される有機電界発光組成物中に含まれる、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を失活させる失活物質又はこのような失活物質を発生させる化合物としては、例えば、エチルアルコール等のアルコール系溶媒；ベンズアルデヒド等のアルデヒド系溶媒；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒が挙げられる。このようなアルコール系溶媒、アルデヒド系溶媒及びケトン系溶媒は、特に、電子受容性化合物と反応しやすい。具体的には、アルコールは、酸化されてアルデヒド、またはカルボン酸になり、アルデヒドは、酸化されて受けカルボン酸になり、ケトンは、溶剤分子間で縮合反応したり、または正孔注入・輸送性材料のカチオンラジカルに付着し不純物を生成する等である。

20

【0027】

従って、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を含有する層を湿式成膜法にて層形成する場合、溶液中にこれらが含まれることにより、酸化を受けやすい溶媒と電子受容性化合物が反応する。また、酸化を受けやすい溶媒は、正孔注入・輸送性材料及び電子受容性化合物の混合から生じた正孔注入・輸送性材料のカチオンラジカル（このラジカル生成が正孔注入特性・正孔輸送特性を向上させる）とも反応することがある。これらの酸化を受けやすい溶媒の反応から、塗布液中の電子受容性化合物あるいはカチオンラジカルが消費され、不純物が生成するため、溶液が徐々に失活し、溶液の保存安定性が低下するため、工業的に好ましくない。

30

【0028】

また、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を失活させる失活物質又はこのような失活物質を発生させる化合物として、プロトン酸及びハロゲン系溶媒が挙げられる。具体的には、プロトン酸としては、例えば、塩酸、臭化水素酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、乳酸等の有機酸が挙げられる。ハロゲン系溶媒としては、例えば、塩素溶媒、含臭素溶媒、含ヨウ素溶媒等が挙げられる。

【0029】

正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を含有する溶液を用いて、湿式成膜法にて層を形成する場合、溶液中に有機酸やハロゲン系溶媒が含まれていると、例えば、有機酸は、正孔注入・輸送性部位と反応し、アンモニウム塩に変質させてしまうため、得られた層の正孔注入・輸送性が低下する。また、ハロゲン系溶媒が含まれている場合、これらのハロゲン系溶媒には、これに対応する酸が混入している場合が多く、この酸が上記の有機酸と同様に、正孔注入・輸送性部位を変質させるため、やはり得られた層の正孔注入・輸送性が低下する。また、ハロゲン化合物は環境負荷が大きい点でも、混入することはいずれも均一な層であることが要求される。湿式成膜法で層形成する場合、層形成用の溶液（組成物）に水分が混入することにより、塗膜に水分が混入して膜の均一性が損なわ

40

【0030】

尚、有機電界発光素子は、多数の有機化合物からなる層を積層して形成するため、各層がいずれも均一な層であることが要求される。湿式成膜法で層形成する場合、層形成用の溶液（組成物）に水分が混入することにより、塗膜に水分が混入して膜の均一性が損なわ

50

れるため、溶液中の水分含有量はできるだけ少ない方が好ましい。具体的には、有機電界発光素子用組成物に含まれる水分量は、1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下である。

[0031]

また、一般に、有機電界発光素子は、陰極等の水分により著しく劣化する材料が多く使用されているため、素子の劣化の観点からも、水分の存在は好ましくない。溶液中の水分量を低減する方法としては、例えば、窒素ガスシール、乾燥剤の使用、溶媒を予め脱水する、水の溶解度が低い溶媒を使用する等が挙げられる。なかでも、水の溶解度が低い溶媒を使用する場合は、塗布工程中に、溶液塗膜が大気中の水分を吸収して白化する現象を防ぐことができるため好ましい。このような観点からは、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物は、例えば、25℃における水の溶解度が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、である溶媒を、組成物中10重量%以上含有することが好ましい。なお、溶解度条件を満たす溶媒が30重量%以上であればより好ましく、50重量%以上であれば特に好ましい。

[0032]

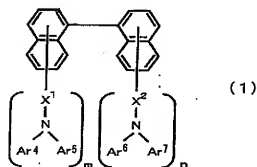
次に、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物の成分である、正孔注入・輸送性材料及び電子受容性化合物について説明する。正孔注入・輸送性材料としては、例えば、芳香族アミン化合物、フタロシアニン誘導体又はポルフィリン誘導体、ジアリールアミノ基を有する8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体、オリゴチオフェン誘導体等が挙げられる。さらに、分子中に正孔輸送部位を有する高分子化合物も使用することができる。また、この正孔注入・輸送性材料を酸化しうる電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。

[0033]

正孔注入・輸送性材料としての芳香族アミン化合物としては、トリアリールアミン構造を含む化合物が挙げられ、従来より有機電界発光素子における正孔注入・輸送性の層形成材料として利用されてきた化合物の中から適宜選択してもよい。芳香族アミン化合物として、例えば、下記一般式(1)で表されるビナフチル系化合物が挙げられる。

[0034]

[化1]



[0035]

(一般式(1)中、Ar⁴~Ar⁷は各々独立に、置換基を有することがある5又は6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環の単環基又は縮合環基であり、Ar⁴とAr⁵、Ar⁶とAr⁷は、各々結合して環を形成していても良い。m、nは各々0~4の整数を表し、m+n≧1である。X¹及びX²は各々独立に、直接結合又は2価の連結基を表す。また、一般式(1)中のナフタレン環は、-(X¹NAr⁴Ar⁵)及び-(X²NAr⁶Ar⁷)に加えて、任意の置換基を有することがある。)

【0036】

一般式(1)中、 $Ar^4 \sim Ar^7$ は各々独立に、置換基を有することがある5又は6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環の単環基又は縮合環基、例えば5又は6員環の単環又は2～3縮合環であり、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素環；ピリジル基、チエニル基等の芳香族複素環が挙げられる。これらはいずれも置換基を有することがある。 $Ar^4 \sim Ar^7$ の有することがある置換基としては、 $Ar^8 \sim Ar^{10}$ が有することがある置換基として後述するもの、及び、アリールアミノ基（即ち、後述の $-(NAr^8Ar^9)$ 、 $-(NAr^{10}Ar^{11})$ に相当する）が挙げられる。

【0037】

また、 Ar^4 と Ar^5 及び／又は Ar^6 と Ar^7 は各々結合して環を形成していても良い。この場合、形成する環の具体例としては、それぞれ、置換基を有することがあるカルバゾール環、フェノキサジン環、イミノスチルベン環、フェノチアジン環、アクリドン環、アクリジン環、イミノジベンジル環等が挙げられる。中でもカルバゾール環が好ましい。

10

【0038】

一般式(1)において、 m 及び n は各々0から4までの整数を表し、 $m+n \geq 1$ である。特に好ましいものは、 $m=1$ かつ $n=1$ である。尚、 m 及び／又は n が2以上の場合のアリールアミノ基は、各々同一であっても異なっても良い。

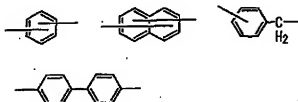
【0039】

X^1 、 X^2 は各々独立に直接結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては特に制限はないが、例えば、下記に示すもの等が挙げられる。 X^1 及び X^2 として、直接結合が特に好ましい。

20

【0040】

【化2】



30

【0041】

一般式(1)におけるナフタレン環は、 $-(X^1NAr^4Ar^5)$ 及び $-(X^2NAr^6Ar^7)$ に加えて、任意の位置に任意の置換基を1個又は2個以上有することがある。このような置換基として好ましいものは、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有することがあるアルキル基、置換基を有することがあるアルコキシ基、置換基を有することがあるアルケニル基、置換基を有することがあるアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の置換基である。これらのうち、アルキル基が特に好ましい。

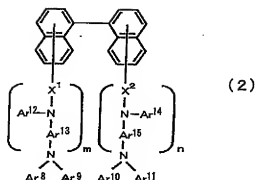
40

【0042】

一般式(1)で表されるビナフチル系化合物として、下記一般式(2)で表されるように、 Ar^4 及び Ar^6 が、更にそれぞれアリールアミノ基で置換されたビナフチル系化合物が好ましい。

【0043】

【化 3】



10

【0044】

(一般式(2)中、 $Ar^8 \sim Ar^{15}$ は各々独立に、置換基を有することがある5又は6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環の単環基又は縮合環基を表し、 Ar^8 と Ar^9 、 Ar^{10} と Ar^{11} は各々結合して環を形成していても良い。 m 及び n は一般式(1)におけるのと同義である。 X^1 および X^2 は一般式(1)におけるのと同義である。)

【0045】

一般式(2)中のナフタレン環は、ナフタレン環にそれぞれ結合したアリールアミノ基を含む置換基—($X^1 N Ar^{12} Ar^{13} N Ar^8 Ar^9$)及び—($X^2 N Ar^{14} Ar^{15} N Ar^{10} Ar^{11}$)に加えて、任意の置換基を有することがある。また、これらの置換基—($X^1 N Ar^{12} Ar^{13} N Ar^8 Ar^9$)及び—($X^2 N Ar^{14} Ar^{15} N Ar^{10} Ar^{11}$)は、ナフタレン環のいずれの置換位置に置換していても良い。中でも、一般式(2)におけるナフタレン環の、各々4-位、4'-位に置換したビナフチル系化合物がより好ましい。

20

【0046】

一般式(1)で表される化合物と同様に、一般式(2)で表される化合物におけるビナフチレン構造も、2、2'-位に置換基を有することが好ましい。2、2'-位に結合する置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有することがあるアルキル基、置換基を有することがあるアルコキシ基、置換基を有することがあるアルケニル基、置換基を有することがあるアルコキシカルボニル基等が挙げられる。なお、一般式(1)及び(2)で表される化合物において、ビナフチレン構造は2、2'-位以外に任意の置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、2、2'-位における置換基として前掲した各基等が挙げられる。一般式(1)で表されるビナフチル系化合物の分子量は、通常、2,000未満、好ましくは1,200未満であり、但し、通常、500以上、好ましくは700以上である。

30

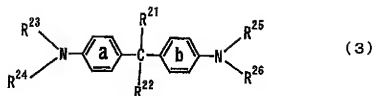
【0047】

芳香族アミン化合物としては、下記一般式(3)または一般式(4)で表される化合物も好ましい。これら一般式(3)または一般式(4)で表される化合物の分子量は、一般式(1)と同程度であり、好ましい分子量も同様である。

40

【0048】

【化 4】



【0049】

(上記(3)式中、 R^{21} および R^{22} は各々独立に水素原子、水酸基、置換基を有することがあるアルキル基、置換基を有することがあるアルケニル基、置換基を有することがある芳香族炭化水素基、置換基を有することがある芳香族複素環基、置換基を有することがあるアセナフチル基、置換基を有することがあるフルオレニル基を表す。また、 R^{21} と R^{22} が結合して置換基を有することがある非芳香族環を形成しても良い。)

【0050】

($R^{23} \sim R^{26}$ は、各々独立に、置換基を有することがある芳香族炭化水素基、置換基を有することがある芳香族複素環基、置換基を有することがあるアセナフチル基、置換基を有することがあるフルオレニル基を表す。あるいは、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} と環 a を構成する炭素原子、 R^{24} と環 a を構成する炭素原子、 R^{25} と環 b を構成する炭素原子、または R^{26} と環 b を構成する炭素原子が結合して、各々、置換基を有することがある環を形成していても良い。尚、環 a および環 b は置換基を有することがあるベンゼン環を表す。)

【0051】

一般式(3)において、 $R^{23} \sim R^{26}$ として、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基等の 6 員環の単環または 2~4 縮合環である芳香族炭化水素基；ピリジル基、チエニル基、ピラジル基、チアゾリル基、フェナントリル基、キノリル基、カルバゾリル基等の 5 または 6 員環の単環または 2~4 縮合環である芳香族複素環基；フルオレニル基、およびアセナフチル基が挙げられる。

【0052】

なお、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と環 a を構成する炭素原子、 R^{24} と環 a を構成する炭素原子、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と環 b を構成する炭素原子、または R^{26} と環 b を構成する炭素原子が結合して、各々、置換基を有することがある環を形成していても良い。

【0053】

R^{21} および R^{22} としては、 $R^{23} \sim R^{26}$ として上記した基の他に、水素原子、水酸基、炭素数 1~10 の直鎖・分岐・環状のアルキル基、または炭素数 2~11 の直鎖・分岐・環状のアルケニル基であってもよい。また、 R^{21} と R^{22} が結合して置換基を有することがある非芳香族環を形成していてもよく、非芳香族環としては、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、シクロヘキセン環、シクロペンテン環等の 5 または 6 員環が好ましい。

【0054】

$R^{21} \sim R^{26}$ のアルキル基、アルケニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アセナフチル基、フルオレニル基、 R^{21} と R^{22} が結合して形成する非芳香族環、および $R^{23} \sim R^{26}$ 、環 a 並びに環 b を構成する炭素原子から選択された 2 以上が結合して形成する環、有することがある置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、芳香族炭化水素基、アラルキル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、等が挙げられる。

【0055】

さらに、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも 1 つが、3 環以上の芳香族環（芳香族炭化水素環または芳香族複素環）が縮合してなる縮合環基である場合、化合物のガラス転移温度

10

20

30

40

50

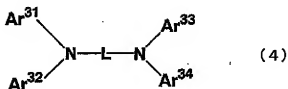
(Tg) が上昇するため好ましい。特に、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも1つが、置換基を有することがあるフェナントリル基である場合、これを用いて作製された素子の駆動寿命が延びる傾向があるので好ましい。

【0056】

次に、一般式(4)で表される化合物は以下の通りである。

【0057】

【化5】



10

【0058】

(一般式(4)中、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{34}$ は各々独立に、置換基を有することがある芳香族炭化水素基、または置換基を有することがある芳香族複素環基を表し、Lは、以下のいずれかで表される2価の連結基である。

【0059】

$-\text{Ar}^{35}-$ 、 $-\text{Ar}^{36}-\text{Ar}^{37}-$ 、 $-\text{Ar}^{38}-\text{Ar}^{39}-\text{Ar}^{40}-$ 、 $-\text{Ar}^{41}-\text{Ar}^{42}-\text{Ar}^{43}-\text{Ar}^{44}-$

20

【0060】

(式中、 $\text{Ar}^{35} \sim \text{Ar}^{44}$ は各々独立に、置換されることがある員数5～6の芳香族炭化水素環、または芳香族複素環の単環、または2～4縮合環からなる2価の基を表す。)

【0061】

一般式(4)において、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{34}$ は各々独立に、置換基を有することがある芳香族炭化水素基、または置換基を有することがある芳香族複素環基を表し、該芳香族炭化水素基および芳香族複素環基としては、一般式(3)における $R^{28} \sim R^{26}$ の例として挙げたものと同様の基が挙げられる。Lは、以下のいずれかで表される2価の連結基を表す。

30

【0062】

$-\text{Ar}^{35}-$ 、 $-\text{Ar}^{36}-\text{Ar}^{37}-$ 、 $-\text{Ar}^{38}-\text{Ar}^{39}-\text{Ar}^{40}-$ 、 $-\text{Ar}^{41}-\text{Ar}^{42}-\text{Ar}^{43}-\text{Ar}^{44}-$

【0063】

$\text{Ar}^{35} \sim \text{Ar}^{44}$ は、各々独立に、置換されることがある、員数5～6の芳香族炭化水素環または芳香族複素環の単環、または2～4縮合環からなる2価の基を表し、このような基の具体例としては、一般式(3)における $R^{23} \sim R^{26}$ の例として挙げた基から水素原子を1つ除いてなる2価の基が挙げられる。

40

【0064】

$\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{44}$ が有することがある置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、芳香族炭化水素環基、および芳香族複素環基等が挙げられる。これらのうち、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が好ましい。

【0065】

本実施の形態が適用される有機電界発光素子中に含まれる芳香族アミン化合物は、湿式製膜法による層形成に使用するので、各種溶剤に溶解しやすいものが好ましい。例えば、

50

一般式(1)で表される化合物の場合、2-位および2'-位に置換基を有することにより、2つのナフタレン環がねじれた配置になるため、溶解性が向上すると考えられ、また、一般式(3)で表される化合物の場合、環aと環bを結合する置換基を有することがあるメチレン基部分において、分子構造が非共役構造をとることができるため、溶剤への溶解性が高くなると考えられる。一般式(4)で表される化合物の場合、連結基として、 $-Ar^{36}-Ar^{37}-$ 、 $-Ar^{38}-Ar^{39}-Ar^{40}-$ 、 $-Ar^{41}-Ar^{42}-Ar^{43}-Ar^{44}-$ 、のいずれかの基を選択し、特定位置に置換基を有することにより、ねじれた分子配置となるため溶解性が向上すると考えられる。即ち、例えば、 Ar^{36} と Ar^{37} が各々、 $Ar^{36}-Ar^{37}$ 間の結合に対して α -位に置換基を有することにより、 Ar^{36} と Ar^{37} とが同一平面内に存在せず、ねじれた配置になるため溶解性が向上する。 Ar^{38} と Ar^{39} 、 Ar^{39} と Ar^{40} 、 Ar^{41} と Ar^{42} 、 Ar^{42} と Ar^{43} 、および Ar^{43} と Ar^{44} においても同様である。

10

【0066】

正孔注入・輸送性材料としては、一般式(1)、(3)および(4)で表される化合物以外にも、従来公知の化合物が利用可能である。このような従来公知の化合物としては、例えば、1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)スチレン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)；4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)；トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)；N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号)； α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キセレン(特開平3-269084号公報)；分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)；ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)；エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)；スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)；チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)；スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)；ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)；フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)；トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)；ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)；N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)；フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)；ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)；ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)；シラゼン化合物(米国特許第4,950,950号公報)；シラミン誘導体(特開平6-49079号公報)；ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)；キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

20

30

40

【0067】

次に、正孔注入・輸送性材料として使用するフタロシアニン誘導体又はボルフィリン誘導体の好ましい具体例としては、以下の化合物が挙げられる。例えば、ボルフィリン、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィリン、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィリンコバルト(II)、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィリン銅(II)、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィリン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィリンバナジウム(IV)オキシド、5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)-21H,23H-ボルフィリン29H,31H-フタロシアニン銅(II)フタロシアニン亜鉛(II)フタロシアニンチタ

50

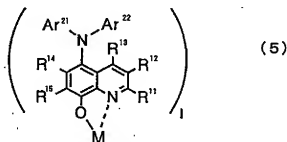
ンフタロシアニンオキシドマグネシウムフタロシアニン鉛フタロシアニン銅 (I I)、4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン等が挙げられる。

【0068】

さらに、正孔注入・輸送性材料として使用するジアリアルアミノ基を有する8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体としては、例えば、下記一般式(5)で表されるものが挙げられる。

【0069】

【化6】



10

【0070】

(一般式(5)中、 Ar^{21} 及び Ar^{22} は、各々独立して置換基を有することがある芳香族基または芳香族複素環基を示す。 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

20

【0071】

尚、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} 、或いは R^{14} と R^{15} とは環を形成していてもよく、また、 $R^{11} \sim R^{15}$ のいずれかがアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、2級若しくは3級アミノ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す場合には、このものは更にその炭化水素部分に置換基を有することがある。

30

【0072】

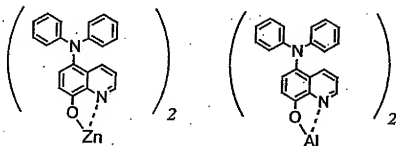
また、Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Sc, Y, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sm, EuまたはTbを表し、1は2から4までの整数を示す。

【0073】

一般式(5)で表される化合物の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

【0074】

【化7】



40

50

【0075】

その他、正孔注入・輸送性材料として使用するオリゴチオフェン誘導体としては、例えば、 α -セキシチオフェン等が挙げられる。尚、これらの正孔注入・輸送性材料の分子量は、通常、2,000未満、好ましくは1,800未満、より好ましくは1,200未満、但し、通常、500以上、好ましくは、700以上である。

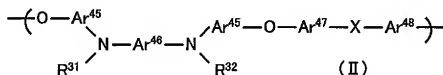
【0076】

また正孔注入・輸送性材料として使用する、分子中に正孔輸送部位を有する高分子化合物としては、例えば芳香族三級アミノ基を構成単位として主骨格に含む高分子化合物が挙げられる。具体例として、以下の一般式(II)及び(III)で表される構造を繰り返す単位として有する正孔注入・輸送性材料が挙げられる。

10

【0077】

【化8】



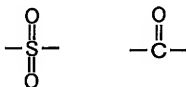
【0078】

(II)式中、 $\text{Ar}^{45} \sim \text{Ar}^{48}$ は、各々独立して置換基を有することがある2価の芳香族環基を示し、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{32}$ は置換基を有することがある1価の芳香族環基を示し、Xは直接結合、または下記の連結基から選ばれる。なお、「芳香族環基」とは、「芳香族炭化水素環由来の基」及び「芳香族複素環由来の基」の両方を含む。)

20

【0079】

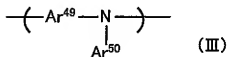
【化9】



30

【0080】

【化10】



40

【0081】

(III)式中、 Ar^{49} は置換基を有することがある2価の芳香族環基を示し、 Ar^{50} は置換基を有することがある1価の芳香族環基を示す。)

一般式(III)において、 $\text{Ar}^{49} \sim \text{Ar}^{50}$ は、好ましくは、各々独立して置換基を有することがある2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、またはビフェニル基であり、好ましくはベンゼン環である。置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキ

50

シ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などの炭素数6～12のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等の、炭素数1～6のアルキル鎖を有するジアルキルアミノ基、などが挙げられる。これらのうち、好ましくは炭素数1～3のアルキル基が挙げられ、特に好ましくはメチル基が挙げられる。 $Ar^{4,6} \sim Ar^{4,8}$ がいずれも無置換の芳香族環基である場合が、最も好ましい。

【0082】

$R^{3,1}$ および $R^{3,2}$ として好ましくは、各々独立して、置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、またはビフェニル基であり、好ましくはフェニル基、ナフチル基またはビフェニル基であり、より好ましくはフェニル基である。置換基としては、 $Ar^{4,5} \sim Ar^{4,8}$ における芳香族環が有する基として、前述した基と同様の基が挙げられる。

10

一般式 (I I) で表される構造を繰り返し単位として有する化合物は、例えば、城戸らの方法 (Polymers for Advanced Technologies, 7巻, 31頁, 1996年; 特開平9-188756号公報) に開示されている経路で合成される。

【0083】

一般式 (I I I) において、 $Ar^{4,9}$ は、置換基を有することがある2個の芳香族環基、好ましくは正孔輸送性の面からは芳香族炭化水素環基であり、具体的には置換基を有することがある2個のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル基、およびターフェニル基等が挙げられる。また、置換基としては、 $Ar^{4,5} \sim Ar^{4,8}$ における芳香族環が有する基として、前述した基と同様の基が挙げられる。これらのうち、好ましくは炭素数1～3のアルキル基が挙げられ、特に好ましくはメチル基が挙げられる。

20

【0084】

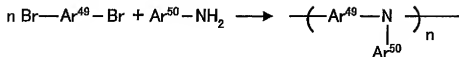
$Ar^{5,0}$ は、置換基を有することがある芳香族環基、好ましくは正孔輸送性の面からは芳香族炭化水素環基であり、具体的には、置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、およびビフェニル基等が挙げられる。置換基としては、一般式 (I I) の $Ar^{4,5} \sim Ar^{4,8}$ における芳香族環が有する基として、前述した基と同様の基が挙げられる。

一般式 (I I I) で表される化合物において、 $Ar^{4,9}$ および $Ar^{5,0}$ がいずれも無置換の芳香族環基である場合が、最も好ましい。一般式 (I I I) で表される構造を繰り返し単位として有する化合物は、例えば、以下の原料及び反応式に従って、キシレン等の有機溶媒中、パラジウム触媒の存在下で、110℃で16時間反応させることにより合成することができる。

30

【0085】

【化11】



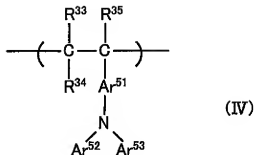
40

【0086】

芳香族三級アミノ基を側鎖として含む正孔注入・輸送性材料としては、例えば、以下の一般式 (I V) 及び (V) で表される構造を有する繰り返し単位として有する化合物が挙げられる。

【0087】

【化12】



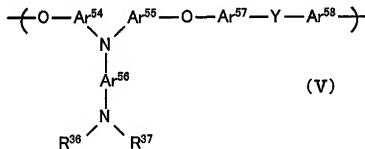
10

【0088】

(式中、 Ar^{51} は置換基を有することがある2価の芳香族環基を示し、 $\text{Ar}^{52} \sim \text{Ar}^{53}$ は置換基を有することがある1価の芳香族環基を示し、 $\text{R}^{38} \sim \text{R}^{35}$ は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有することがある1価の芳香族環基を示す。)

【0089】

【化13】



20

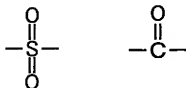
30

【0090】

(式中、 $\text{Ar}^{54} \sim \text{Ar}^{58}$ は、各々独立して置換基を有することがある2価の芳香族環基を示し、 R^{36} 及び R^{37} は置換基を有することがある芳香族環基を示し、Yは直接結合、または下記の連結基から選ばれる。)

【0091】

【化14】



40

【0092】

一般式(V)において、 Ar^{51} は、好ましくは、各々置換基を有することがある2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピフェニルであり、また、置換基としては、例えば、前述した一般式(II)の $\text{Ar}^{45} \sim \text{Ar}^{48}$ における芳香族環が有している基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。

Ar^{52} 及び Ar^{53} として、好ましくは、各々独立してフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、お

50

よびビフェニル基が挙げられ、これらは置換基を有することがある。置換基としては例えば、一般式 (I I) の $Ar^{4,5} \sim Ar^{4,8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。

【0093】

$R^{3,5} \sim R^{3,8}$ は、好ましくは、各々独立して、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルコキシ基；フェニル基；またはトリル基である。一般式 (I V) で表される構造を繰り返し単位として有する化合物は、例えば、特開平 1-105954 号公報に開示されている経路で合成される。

一般式 (V) において、 $Ar^{5,4} \sim Ar^{5,8}$ は、好ましくは、各々独立して置換基を有することがある 2 個のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニルであり、好ましくはベンゼン環である。置換基としては、一般式 (I I) の $Ar^{4,5} \sim Ar^{4,8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。

【0094】

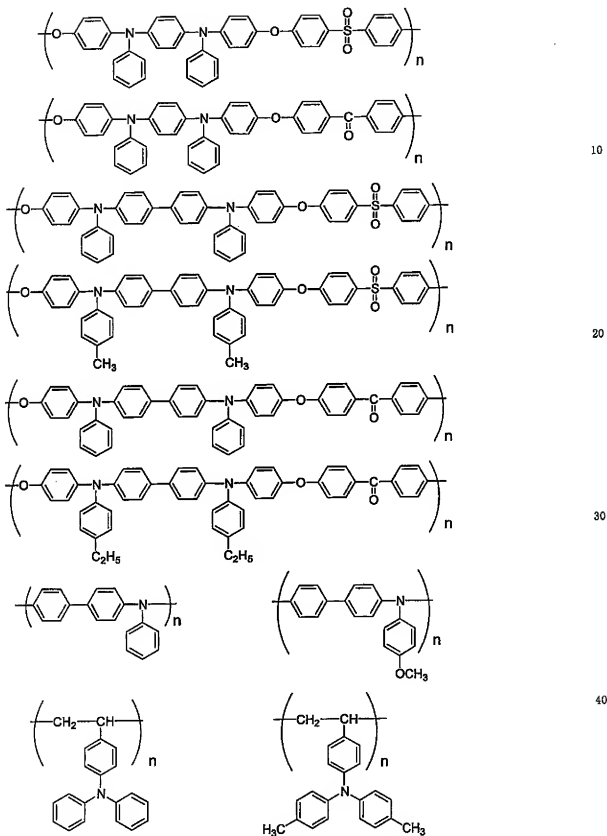
$R^{3,6}$ 及び $R^{3,7}$ は、好ましくは、各々独立して置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、またはビフェニル基である。置換基としては、一般式 (I I) の $Ar^{4,5} \sim Ar^{4,8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。一般式 (V) で表される化合物は、例えば、城戸らの方法 (Polymers for Advanced Technologies, 7 巻, 31 頁, 1996 年; 特開平 9-188756 号公報) に開示されている経路で合成される。

【0095】

一般式 (I I) ～ (V) で示される構造のうち好ましい例を以下に示すが、何らこれらに限定されない。

【0096】

【化 15】



【0097】

分子中に正孔輸送部位を有する高分子化合物である正孔注入・輸送性材料は、一般式 (50

ⅠⅠ)～(Ⅴ)のいずれかで表される構造のホモポリマーであることが最も好ましいが、他の任意のモノマーとの共重合体(コポリマー)であっても良い。共重合体である場合、一般式(ⅠⅠ)～(Ⅴ)で表される構成単位を50モル%以上、特に70モル%以上含有することが好ましい。尚、高分子化合物である正孔注入・輸送性材料は、一化合物中に、一般式(ⅠⅠ)～(Ⅴ)で表される構造を複数種含有していても良い。また、一般式(ⅠⅠ)～(Ⅴ)で表される構造を含む化合物を、複数種併用して用いても良い。一般式(ⅠⅠ)～(Ⅴ)のうち、特に好ましくは、一般式(ⅠⅠ)で表される繰返し単位からなるホモポリマーである。高分子化合物からなる正孔注入・輸送性材料としては、さらに、共役系高分子が挙げられる。この目的のために、ポリフルオレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレンが好適である。

10

【0098】

さらに、正孔注入・輸送性材料として使用する分子中に正孔輸送部位を有する高分子化合物としては、例えば、芳香族ジアミン含有ポリエーテル(特開2000-36390号公報)；ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリオスファゼン(特開平5-310949号公報)；ポリアミド(特開平5-310949号公報)；ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)；トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)；芳香族アミンを含有するポリメタクリレート等が挙げられる。

【0099】

次に、電子受容性化合物について説明する。本実施の形態が適用される有機電界素子用組成物に含有される電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。これらの電子受容性化合物は、正孔注入・輸送性材料と混合して用いられ、正孔注入・輸送性材料を酸化することにより正孔注入層の導電率を向上させることができる。

20

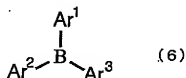
【0100】

電子受容性化合物として、トリアリールホウ素化合物としては、下記一般式(6)に示したホウ素化合物が挙げられる。一般式(6)で表されるホウ素化合物は、ルイス酸であることが好ましい。また、ホウ素化合物の電子親和力は、通常、4eV以上、好ましくは、5eV以上である。

30

【0101】

【化16】



【0102】

一般式(6)において、好ましくは、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は、各々独立に、置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基等の5または6員環の単環、またはこれらが2～3個縮合及び/または直接結合してなる芳香族炭化水素環基；或いは置換基を有することがあるチエニル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基等の5または6員環の単環、またはこれらが2～3個縮合及び/または直接結合してなる芳香族複素環基を表す。

40

【0103】

このような置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ

50

カルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

【0104】

このような置換基として、 $A r^1$ 乃至 $A r^3$ の少なくとも1つが、ハメット定数 (σ_m および/または σ_p) が正の値を示す置換基を有する化合物であることが好ましく、 $A r^1$ 乃至 $A r^3$ が、いずれもハメット定数 (σ_m および/または σ_p) が正の値を示す置換基を有する化合物であることが特に好ましい。このような、電子吸引性の置換基を有することにより、これらの化合物の電子受容性が向上する。また、 $A r^1$ 乃至 $A r^3$ がいずれも、ハロゲン原子で置換された芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す化合物であることがさらに好ましい。

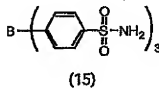
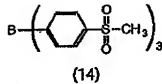
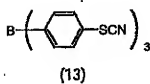
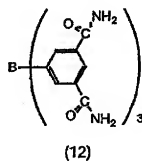
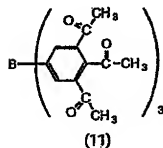
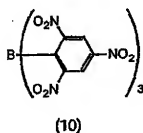
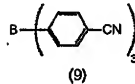
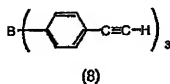
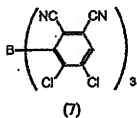
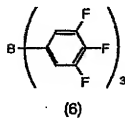
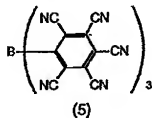
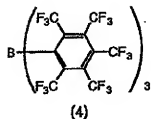
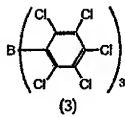
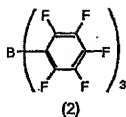
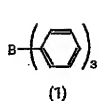
10

【0105】

一般式(6)で表されるホウ素化合物の好ましい具体例(1～30)を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0106】

【化 17】



【0107】

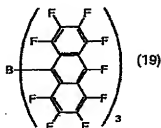
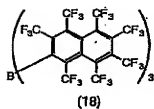
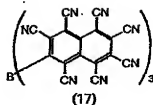
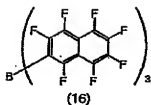
10

20

30

40

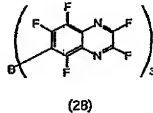
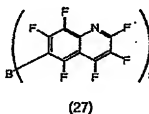
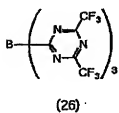
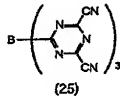
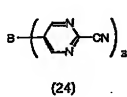
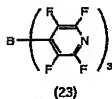
【化18】



10



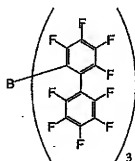
20



30

【0108】

【化19】



29

40

50

【0109】

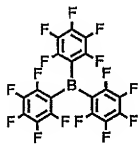
(30) 特願2004-68958号の明細書段落(0059)欄の表中に記載されている番号A-1のイオン化合物。

【0110】

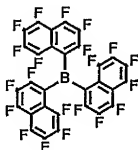
これらの中、以下に示す化合物が特に好ましい。

【0111】

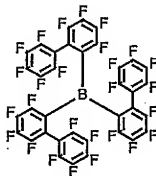
【化20】



PPB



PNB



PBB

10

20

【0112】

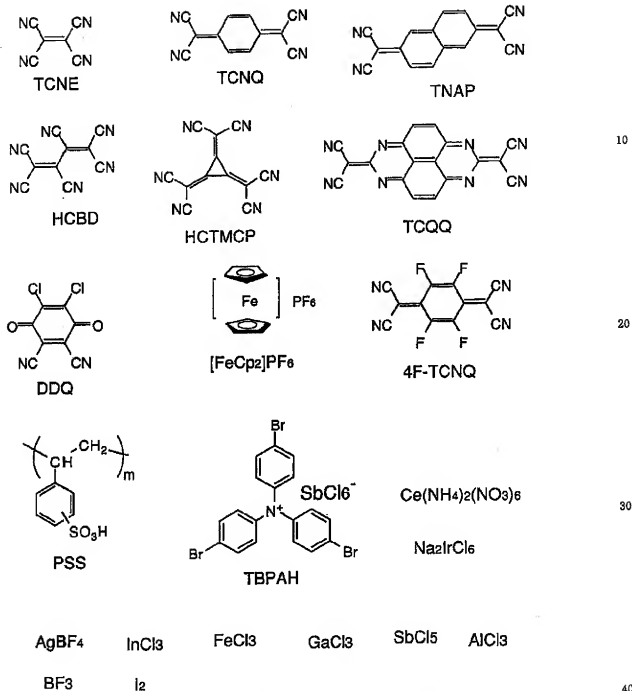
(30) 特願2004-68958号の明細書段落(0059)欄の表中に記載されている番号A-1のイオン化合物。

【0113】

また、電子受容性化合物として、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、アリアルアミンとハロゲン化金属との塩、アリアルアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物の具体例として、以下に示す化合物が挙げられる。

【0114】

【化 2 1】



【0115】

なお、電子受容性化合物の正孔注入・輸送性材料に対する含有量は、通常、0.1モル%以上、好ましくは、1モル%以上である。但し、通常、100モル%以下、好ましくは、40モル%以下である。

【0116】

次に、本実施の形態が適用される有機電界発光素子組成物を用いて作製した有機電界発光素子について説明する。図1(a)～図1(c)は、本実施の形態が適用される有機電界発光素子組成物を用いて、湿式製膜法により形成した薄膜を有する有機電界発光素子を説明するための図である。図1(a)に示された有機電界発光素子100aは、基板101と、基板101上に順次積層された陰極102と、正孔注入層103と、発光層105

と、陰極 107 とを有する。

[0117]

基板 101 は、有機電界発光素子 100 a の支持体である。基板 101 を形成する材料としては、石英板、ガラス板、金属板、金属箔、プラスチックフィルム及びプラスチックシート等が挙げられる。これらの中でも、ガラス板、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明なプラスチックシートが好ましい。なお、基板 101 にプラスチックを用いる場合には、基板 101 の片面又は両面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を高めることが好ましい。

[0118]

陽極 102 は、基板 101 上に設けられ、正孔注入層 103 への正孔注入の役割を果たすものである。陽極 102 の材料としては、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属；インジウム及び／又はスズの酸化物等の導電性の金属酸化物；ヨウ化銅等のハロゲン化金属；カーボンブラック；ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等が挙げられる。陽極 102 の形成方法としては、通常、基板 101 上へのスパッタリング、真空蒸着等；銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子又は導電性高分子微粉末等を適当なバインダー樹脂溶液中に分散させて基板 101 上に塗布する方法；電解重合により基板 101 上に直接導電性重合薄膜を形成する方法；基板 101 上に導電性高分子溶液を塗布する方法等が挙げられる。尚、陽極 102 は、通常、可視光の透過率が 60% 以上、特に 80% 以上であることが好ましい。陽極 102 の厚さは、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下であり、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上である。

[0119]

正孔注入層 103 は陽極 102 の上に設けられ、好ましくは、本実施の形態が適用される有機電界発光素子組成物を用いて、湿式製膜法により形成される。正孔注入層 103 は、正孔注入・輸送性材料とこの正孔注入・輸送性材料を酸化しうる電子受容性化合物を用いて形成することが好ましい。このようにして形成される正孔注入層 103 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上である。但し、通常、1,000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下である。

[0120]

発光層 105 は、正孔注入層 103 上に設けられ、電界を与えられた電極間において陰極 107 から注入された電子と正孔注入層 103 から輸送された正孔を効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。発光層 105 を形成する材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、ビスチリルベンゼン誘導体、ビスチリルアリール誘導体、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体、シロール誘導体等の低分子発光材料；ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メチルキニ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリビニルカルバゾール等の高分子化合物に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。

[0121]

また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体をホスト材料として、ルブレン等のナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の縮合多環芳香族環等を、ホスト材料に対して 0.1~10 重量% ドープすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。これらの材料は正孔注入層 103 上に、真空蒸着法又は湿式製膜法により正孔注入層 103 上に塗布して薄膜形成される。このようにして形成される発光層 105 の膜厚は、通常 10 nm 以上、好ましくは 30 nm 以上である。但し、通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

[0122]

陰極 107 は、発光層 105 に電子を注入する役割を果たす。陰極 107 として用いられる材料は、仕事関数の低い金属が好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム

、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。陰極 107 の膜厚は、通常、陽極 102 と同様である。低仕事関数金属から成る陰極 107 を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上で有効である。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。さらに、陰極 107 と発光層 105 との界面に LiF、MgF₂、Li₂O 等の極薄絶縁膜（膜厚 0.1 ~ 5 nm）を挿入することにより、素子の効率を向上させることができる。

【0123】

図 1 (b) は、機能分離型発光素子を説明するための図である。図 1 (b) に示された有機電界発光素子 100b は、素子の発光特性を向上させるために、正孔注入層 103 と発光層 105 との間に正孔輸送層 104 が設けられ、その他の層は、図 1 (a) に示した有機電界発光素子 100a と同様な構成を有する。正孔輸送層 104 の材料としては、正孔注入層 103 からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層 105 と直接接する層であるために、発光を消光する物質が含まれていないことが望ましい。

【0124】

正孔輸送層 104 を形成する正孔注入・輸送性材料としては、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物における正孔注入・輸送性材料として例示した化合物と同様なものが挙げられる。また、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン等の高分子材料が挙げられる。正孔輸送層 104 は、これらの正孔注入・輸送性材料を湿式製膜法又は真空蒸着法により正孔注入層 103 上に積層することにより形成される。このようにして形成される正孔輸送層 104 の膜厚は、通常 10 nm 以上、好ましくは 30 nm である。但し、通常、300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

【0125】

図 1 (c) は、機能分離型発光素子の他の実施形態を説明するための図である。図 1 (c) に示された有機電界発光素子 100c は、発光層 105 と陰極 107 との間に電子輸送層 106 が設けられ、その他の層は、図 1 (b) に示した有機電界発光素子 100b と同様な構成を有する。電子輸送層 106 に用いられる化合物には、陰極 107 からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送性材料としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体、オキサジアゾール誘導体又はそれらをポリメタクリル酸メチル (PMMA) 等の樹脂に分散した系、フェナントロリン誘導体、2-テブチル-9、10-*N,N'*-ジシアノアントラキノジミン、*n* 型水素化非晶質炭化シリコン、*n* 型硫化亜鉛、*n* 型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層 106 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上である。但し、通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

【0126】

尚、図 1 (a) ~ 図 1 (c) に示した有機電界発光素子 100a ~ 100c は、図示のものに限定されるものではない。例えば、図 1 (a) ~ 図 1 (c) に示したものととは逆の構造、即ち、基板 101 上に陰極 107、発光層 105、正孔注入層 103、陽極 102 の順に積層することも可能である。また、少なくとも一方が透明性の高い 2 枚の基板の間に有機電界発光素子を設けることも可能である。さらに、正孔注入・輸送性材料と電子受容性化合物とを含む層は、陽極 102 に接する正孔注入層 103 である必要はなく、陽極 102 と発光層 105 との間に設けられていれば良く、特に、正孔注入層 103 であることが好ましい。また、図 1 (a) ~ 図 1 (c) に示した各層の間に、任意の層を有していてもよい。

10

20

30

40

50

【0127】

次に、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物を用いて、湿式製膜法により形成した薄膜を有する有機電界発光素子100a～有機電界発光素子100cの製造方法について説明する。有機電界発光素子100a～有機電界発光素子100cは、基板101上へのスパッタリング、真空蒸着等により陽極102を形成し、形成された陽極102の上層に、正孔注入層103及び正孔輸送層104の少なくとも1層を、本実施の形態が適用される正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を含有する有機電界発光素子組成物を用いた湿式製膜法により形成し、形成された正孔注入層103及び／又は正孔輸送層104の上層に、真空蒸着法又は湿式製膜法により発光層105を形成し、形成された発光層105の上層に、必要に応じて、真空蒸着法又は湿式製膜法により電子輸送層106を形成し、形成された電子輸送層106上に陰極107を形成することにより製造される。

【0128】

正孔注入層103及び正孔輸送層104の少なくとも1層を、湿式製膜法により形成する場合は、通常、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物の所定量に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂又は塗布性改良剤等の添加剤等を添加し、溶解して塗布液、即ち、有機電界発光素子用組成物を調製し、調製後、通常、24時間以内、好ましくは、12時間以内、特に好ましくは、6時間以内に、スピンコート法やディップコート法等の湿式製膜法により陽極102上に塗布し、乾燥し、正孔注入層103及び正孔輸送層104の少なくとも1層を形成する。

【0129】

正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を含有する溶液において、アルコール、アルデヒドまたはケトン等、酸化を受けやすい化合物が存在すると、酸化を受けやすいこれらの化合物と電子受容性化合物とが反応するおそれがある。また、酸化を受けやすいこれらの化合物は、正孔注入・輸送性材料と電子受容性化合物との併用にて生じた正孔注入・輸送性材料のカチオンラジカル（このラジカル生成が正孔注入特性・正孔輸送特性を向上させる）とも反応することがある。これらの、酸化を受けやすい化合物の反応により、塗布液中の電子受容性化合物又はカチオンラジカルが消費されると、不純物が生成すると考えられ、このため、溶液が徐々に失活し、溶液の保存安定性が低下する。正孔注入・輸送性材料と電子受容性化合物とを含有する溶液を調製後20時間以内の溶液を用いた湿式製膜法により正孔注入層103及び正孔輸送層104の少なくとも1層を形成することにより、溶液中の正孔注入・輸送性材料又は電子受容性化合物が安定した状態で有機電界発光素子100a～100cを製造することができる。

【0130】

尚、バインダー樹脂の含有量は、正孔移動度の面から、通常、これらの層中50重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましく、実質的にバインダー樹脂を含有しない場合が最も好ましい。

【0131】

また、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子輸送性化合物を含む層は、湿式製膜及び乾燥工程の後、更に加熱工程を経ることにより、得られる膜に含まれる分子のマイグレーションを活性化し、熱的に安定な薄膜構造に到達させることができ、これにより膜の表面平坦性が向上し、かつ素子の発光効率が向上するため好ましい。

【0132】

具体的には、正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を含む層を湿式製膜法にて形成した後、用いた正孔注入・輸送性材料のガラス転移点T_g以下の温度で加熱することにより、加熱温度は、正孔注入・輸送性材料のガラス転移点T_gより10℃以上低温であることが好ましい。また、加熱処理による効果を十分に得るためには、60℃以上で処理することが好ましい。加熱時間は通常1分～8時間程度である。このように湿式製膜法により形成された正孔注入・輸送性材料及び／又は電子受容性化合物を含む層は、表面が平滑なものとなるため、ITO等の陽極102の表面粗さに起因する素子作製時の短絡の問題を解

10

20

30

40

50

滴することができる。

【実施例】

【0133】

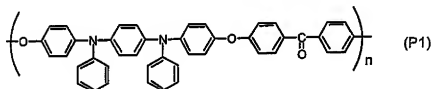
以下に、実施例、比較例及び参考例に基づき、本実施の形態を更に具体的に説明する。
尚、本実施の形態は、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

(参考例1)

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を120nm堆積したもの (ジオマテック社製; 電子ビーム成膜品; シート抵抗15Ω) をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥室素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、以下の構造式 (P1) に示す正孔輸送性高分子 (単独重合体。Mw=27,000、Mn=13,000) 及び電子受容性化合物として、下記構造式 (A1) に示すPPB (tris (pentafluorophenyl) borane) を含有する組成物溶液を下記の条件で、上記基板上にスピンコートし、膜厚30nmの均一な薄膜を形成した。スピンコートは大気中で行った。このときの環境条件は、気温23℃・相対湿度60%であった。

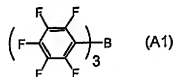
【0134】

【化22】



【0135】

【化23】



【0136】

溶媒

塗布液濃度

スピナ回転数

スピナ回転時間

乾燥条件

安息香酸エチル

正孔輸送性高分子2重量%/電子受容性化合物0.2重量%

1500rpm

30秒

ホットプレート上で80℃1分間の加熱乾燥の後、オープン内で100℃の60分間加熱乾燥。

【0137】

(参考例2)

参考例1と同様にして、正孔輸送性高分子 (P1) 及び電子受容性化合物としてのPPBを含有する組成物溶液を下記の条件で、基板上にスピンコートし、膜厚30nmの均一な薄膜を形成した。スピンコートは大気中で行った。このときの環境条件は、気温23℃・相対湿度60%であった。

溶媒

塗布液濃度

スピナ回転数

スピナ回転時間

乾燥条件

シクロヘキサノン

正孔輸送性高分子1重量%/電子受容性化合物0.1重量%

1500rpm

30秒

オープン内で100℃60分間の加熱乾燥。

【0138】

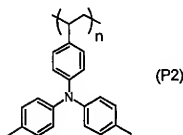
(参考例3)

参考例1と同様にして、下記構造式(P2)に示す正孔輸送性高分子(単独重合体。M_w=17,000、M_n=8,300)及び電子受容性化合物として下記構造式(A2)に示すTBPAH(tris(4-bromophenyl)aminium tetrachloroantimonate)を含有する組成物溶液を下記の条件で、上記基板上にスピンコートし、膜厚15nmの均一な薄膜を形成した。スピンコートは大気で行った。このときの環境条件は、気温23℃、相対湿度60%であった。

【0139】

10

【化24】



20

【0140】

【化25】



30

【0141】

溶媒	シクロヘキサノン
塗布液濃度	正孔輸送性高分子0.5重量%/電子受容性化合物0.05重量%
スピナ回転数	1500rpm
スピナ回転時間	30秒
乾燥条件	オープン内で100℃60分間の加熱乾燥。

【0142】

(参考例4)

参考例3と同様にして、正孔輸送性高分子(P2)及び電子受容性化合物としてのTBPAHを含有する組成物溶液を下記の条件で、上記基板上にスピンコートし、膜厚15nmの均一な薄膜を形成した。スピンコートは大気で行った。このときの環境条件は、気温23℃、相対湿度60%であった。

40

溶媒	クロロホルム
塗布液濃度	正孔輸送性高分子0.5重量%/電子受容性化合物0.05重量%
スピナ回転数	1500rpm
スピナ回転時間	30秒
乾燥条件	オープン内で100℃60分間の加熱乾燥。

【0143】

(実施例1)

50

図1(b)に示す有機電界発光素子100bと同様な構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したものの(ジオマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて、2mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素フローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

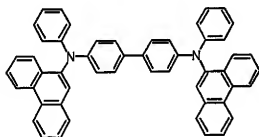
【0144】

10
先ず、正孔輸送性高分子(P1)及び電子受容性化合物としてのPPBを含有する組成物溶液を参考例1と同様に調製し、参考例1と同一条件で上記ITOガラス基板上にスピ
ンコートした。なお、このときの組成物溶液は、正孔輸送性高分子(P1)及びPPBを
、溶媒である安息香酸エチル中に溶解後30分経過したものを用いた。このスピ
ンコートにより、30nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層を形成した。

次に、上記正孔注入層を塗布成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗
排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気し
た。上記装置内に配置されたセラミックのつばに入れた以下の構造式(H1)に示す芳香
族アミン化合物、4,4'-ビス[N-(9-フェナンチル)-N-フェニルアミノ]ビ
フェニルを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、
7×10⁻⁴ Pa)、蒸着速度は0.3nm/秒で、膜厚40nmの膜を正孔注入層の上
に積層して正孔輸送層を完成させた。

【0145】

【化26】



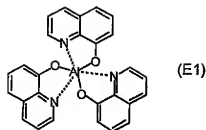
(H1)

【0146】

引続き、発光層の材料として、以下の構造式(E1)に示すアルミニウムの8-ヒドロ
キシキノリン錯体、Al(C₉H₆NO)₃をルツボを用いて加熱することにより蒸着を
行った。この時のルツボの温度は、282~294℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度
は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、蒸着速度は0.1~0.3nm/秒で、蒸着時間は2分40秒であつた。その結果、膜厚60nmの発光層が得られた

【0147】

【化 27】



【0148】

上記の正孔輸送層及び発光層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、発光層までの蒸着を行った素子を陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで排気した。陰極として、先ず、フッ化リチウム(LiF)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.1 nm/秒 、真空度 7.0×10^{-6} Torr (約 9.3×10^{-4} Pa) で、 0.5 nm の膜厚で発光層の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.5 nm/秒 、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa) で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極を形成した。以上の2層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表1に示す。

【0149】

表1は、通電電流 250 mA/cm^2 における発光輝度(単位: cd/m^2)、発光輝度 100 cd/m^2 における発光効率(単位: lm/W)、輝度/電流(単位: cd/A)及び駆動電圧(単位:V)の数値を各々示す。

【0150】

【表1】

測定条件	通電電流	発 光 輝 度		
	$250 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$100 \text{ (cd/m}^2\text{)}$		
測定項目	発光輝度(cd/m^2)	発光効率(lm/W)	輝度/電流(cd/A)	駆動電圧(V)
実施例1	7,300	2.1	2.8	4.4
実施例2	9,700	2.2	3.1	4.5
実施例3	7,000	1.8	2.3	4.0
比較例1	9,900	1.2	3.0	7.8

【0151】

(実施例2)

正孔輸送性高分子(P1)及びPPBを溶媒である安息香酸エチル中に溶解後、 23°C で4週間遮光して保管した組成物溶液を用いて、正孔注入層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして、図1(b)に示す有機電界発光素子100bと同様な構造を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表1に示す。

表1より、実施例1に記載の素子と駆動電圧がほとんど等しく、参考例1に記載する方

10

20

30

40

50

法で調製した塗布組成物は23℃にて2週保管した場合も、同等の特性を持つ有機電界発光素子が得られたことが分かる。

【0152】

(実施例3)

参考例2に記載する組成で、塗布液として正孔輸送性高分子(P1)及び電子受容性化合物としてのPPBを溶媒としてのシクロヘキサノン中にて混合後、30分経過後に、参考例2と同様の条件で成膜して正孔注入層を形成した他は、実施例1と同様にして図1(b)に示す有機電界発光素子100bと同様な構造を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表1に示す。

【0153】

(比較例1)

参考例2に記載する組成で、溶媒であるシクロヘキサノンに正孔輸送性高分子(P1)及びPPBを溶解させた後、23℃で4週間遮光して保管した組成物溶液を用いて、参考例2と同様の条件で成膜して正孔注入層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして図1bに示す有機電界発光素子100bと同様な構造を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表1に示す。この素子の駆動電圧は、実施例3に記載の素子よりも高い値となった。

【0154】

(実施例4)

図1(c)に示す有機電界発光素子100cと同様な構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したものの(ジョマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15Ω)を通常的光リソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、素子ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0155】

まず、正孔輸送性高分子(P1)及び電子受容性化合物であるPPBを含有する組成物溶液を、参考例2と同様に調製し、実施例2と同一条件で上記ITOガラス基板上にスピコートした。なお、この時の塗布液は、正孔輸送性高分子(P1)及びPPBを溶媒であるシクロヘキサノンに溶解後、23℃にて1時間保管したものをを用いた。このスピコートにより、30nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層を形成した。

次に、上記正孔注入層を塗布成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa)以下になるまで液体素子トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックろ過器に入れた化合物(H1)を加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、蒸着速度は0.3nm/秒で、膜厚40nmの膜を正孔注入層の上に積層して正孔輸送層を形成した。

【0156】

引続き、発光層の材料として、化合物(E1)及び以下の構造式(D1)に示すルレンを各々、別々のルツボを用いて同時に加熱することにより蒸着を行った。この時の各ルツボの温度は、化合物(E1)に対しては282~294℃の範囲で、化合物(D1)に対しては180~190℃の範囲に制御した。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、蒸着速度は0.1~0.3nm/秒で、蒸着時間は2分45秒であった。その結果、膜厚30.7nmで化合物(D1)が錯体(E1)に対して2.5膜厚%ドープされた発光層が得られた。

【0157】

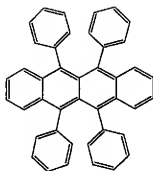
10

20

30

40

【化 28】



(D1)

10

【0158】

さらに、化合物 (D1) の加熱を停止し、アルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体のみを 282~294℃ の範囲で温度制御し、膜厚 45 nm の電子輸送層 106 を蒸着した。このときの真空度は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、蒸着速度は 0.1~0.4 nm/秒で、蒸着時間は 2分52秒であった。上記の正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

ここで、電子輸送層までの蒸着を行った素子を陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで排気した。陰極として、まず、フッ化リチウム (LiF) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.1 nm/秒、真空度 7.0×10^{-6} Torr (約 9.3×10^{-4} Pa) で、0.5 nm の膜厚で発光層の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.5 nm/秒、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa) で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極を完成させた。以上の 2 層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。以上の様にして、2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 2 に示す。

20

【0159】

30

【表 2】

測定条件	発 光 輝 度			
	通電電流	100 (cd/m ²)		
測定項目	250 (mA/cm ²)	発光効率 (lm/W)	輝度/電流 (cd/A)	駆動電圧 (V)
実施例 4	13,900	4.8	7.1	4.7
実施例 5	13,400	4.5	6.8	4.8
比較例 2	14,500	4.4	7.2	5.2

40

【0160】

(実施例 5)

参考例 2 に記載する組成で、溶媒であるシクロヘキサノンに正孔輸送性高分子 (P1) 及び PPB を溶解させた後、23℃ にて 5 時間保管した組成物溶液を用いて、参考例 2 と同様の条件で成膜して正孔注入層を形成した他は、実施例 4 と同様にして、図 1 (c) に示す有機電界発光素子 100c と同様な構造を有する有機電界発光素子を作製した。この

50

素子の発光特性を表 2 に示す。

表 2 より、実施例 4 に記載の素子と駆動電圧がほとんど等しく、参考例 2 に記載する方法で調製した塗布組成物は 23℃ にて 5 時間保管した場合も、同等の特性を持つ有機電界発光素子が得られたことが分かる。

【0161】

(比較例 2)

参考例 2 に記載する組成で、溶媒であるシクロヘキサノンに正孔輸送性高分子 (P1) 及び PPB を溶解させた後、23℃ で 24 時間遮光して保管した組成物溶液を用いて、参考例 2 と同様の条件で成膜して正孔注入層を形成したこと以外は、実施例 4 と同様にして、図 1 (c) に示す有機電界発光素子 100c と同様な構造を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表 2 に示す。

10

この素子の駆動電圧は、実施例 4 に記載の素子よりも高い値となったことが分かる。

【0162】

(実施例 6)

図 1 (b) に示す有機電界発光素子 100b と同様な構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 120 nm 堆積したものの (ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗 15 Ω) を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

20

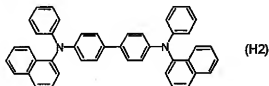
【0163】

先ず、参考例 3 に記載する方法で、塗布液として正孔輸送性高分子 (P2) 及び電子受容性化合物である TBPAH を、溶媒であるシクロヘキサノンに溶解後、30 分経過後に正孔注入層を塗布し、膜厚 15 nm の正孔注入層を成膜した。次に、上記正孔注入層を塗布成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックろつぽに入れた以下の構造式 (H2) に示す芳香族アミン化合物、4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、蒸着速度は 0.3 nm/秒で、膜厚 40 nm の膜を正孔注入層の上に積層して正孔輸送層を完成させた。

30

【0164】

【化 29】



(H2)

40

【0165】

引続き、発光層の材料として、化合物 (E1) を蒸着した。この時のルツボの温度は、282~294℃ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-6} Torr (約 1.7×10^{-4} Pa)、蒸着速度は 0.1~0.3 nm/秒で、蒸着時間は 5 分 5 秒であった。結果として、膜厚 60 nm の発光層を形成した。上記の正孔輸送層及び発光層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0166】

ここで、発光層までの蒸着を行った素子を陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストラ

50

イブ状シャドーマスクを、陽極のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで排気した。陰極として、先ず、フッ化リチウム(LiF)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.1 nm/秒 、真空度 7.0×10^{-6} Torr (約 9.3×10^{-4} Pa) で、 0.5 nm の膜厚で発光層の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.5 nm/秒 、真空度 1×10^{-6} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa) で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極を完成させた。以上の2層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表3に示す。

【0167】

(比較例3)

参考例4に記載する組成で、正孔輸送性高分子(P2)及びTBPAHを、溶媒であるクロロホルム中に溶解し、30分経過後に参考例4と同様の条件で成膜して正孔注入層を形成した他は、実施例6と同様にして図1(b)に示す有機電界発光素子100bと同様な構造を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表3に示す。表3に示す結果から、この素子の駆動電圧は、実施例6に記載の素子よりも高い値となったことが分かる。

【0168】

【表3】

測定条件	通電電流		発光輝度	
	250(mA/cm ²)		100(cd/m ²)	
測定項目	発光輝度(cd/m ²)	発光効率(lm/W)	輝度/電流(cd/A)	駆動電圧(V)
実施例6	8,000	1.5	3.0	6.2
比較例3	6,800	1.1	2.9	8.7

【産業上の利用可能性】

【0169】

本発明が適用される有機電界発光素子用組成物及び有機電界発光素子は、フラットパネルディスプレイ(例えば、OAコンピュータ用や壁掛けテレビ)や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0170】

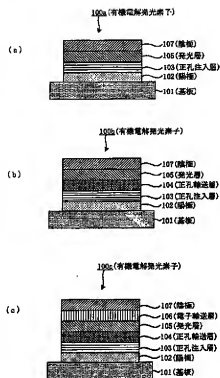
【図1】図1(a)～図1(c)は、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物を用いて、湿式製膜法により形成した薄膜を有する有機電界発光素子を説明するための図である。

【符号の説明】

【0171】

100a, 100b, 100c…有機電界発光素子、101…基板、102…陽極、103…正孔注入層、104…正孔輸送層、105…発光層、106…電子輸送層、107…陰極

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 飯田 宏一朗

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 中井 敏光

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 DB03 FA00 FA01